

Электрохимические методы анализа

Лекция 4

План

1. История открытия ЭМА
2. Классификация ЭМА
3. Основные понятия электрохимии
4. Потенциометрия
 - 4.1. Прямая потенциометрия (ионометрия)
 - 4.2. Потенциометрическое титрование

Контрольные вопросы

1. История открытия

Электрохимия является сравнительно новой областью науки и техники.

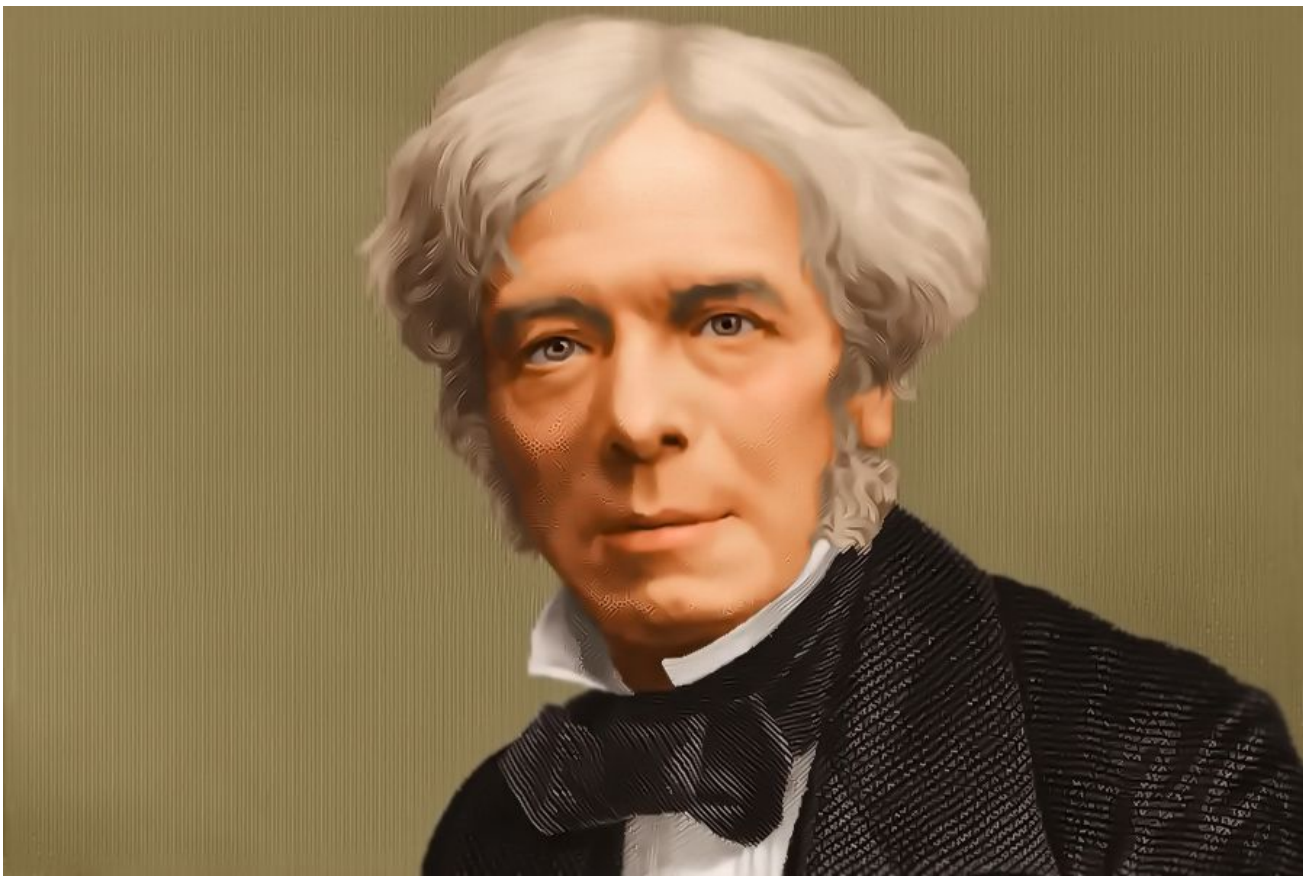
Возникновение электрохимии как науки связано с именами *Гальвани, Вольта и Петрова*, которые на рубеже XVIII и XIX в. открыли и исследовали *электрохимические (гальванические) элементы*.

Луиджи Гальвани



История открытия

Дэви и Фарадей в первой половине XIX в. изучали **электролиз**.



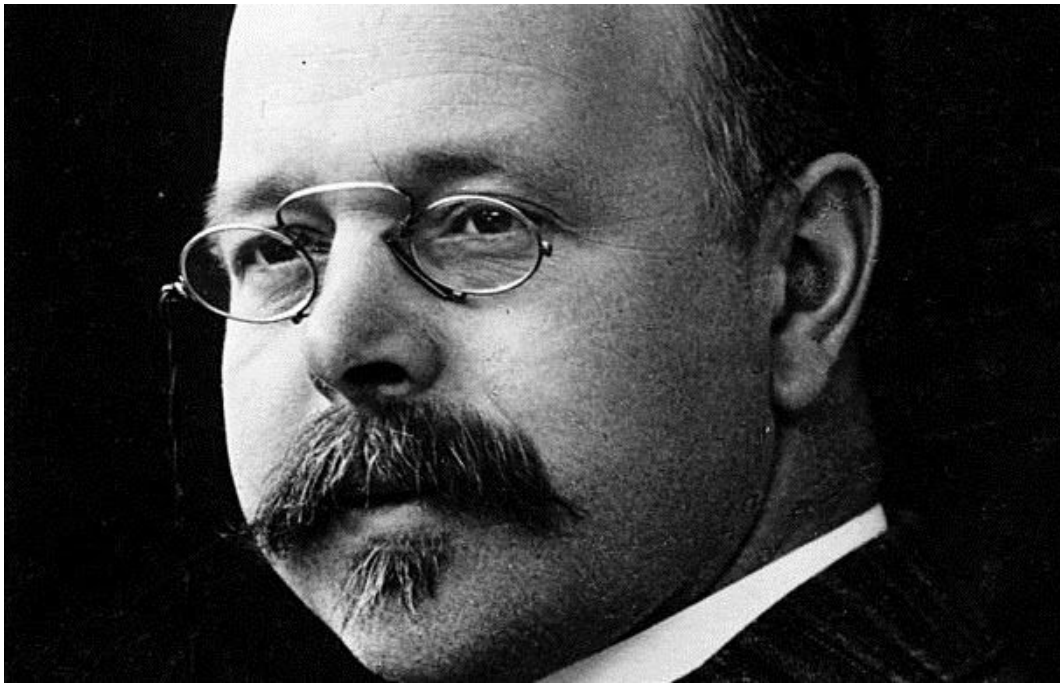
Майкл Фарадей



Гемфри Дэви

История открытия

Быстрое развитие электрохимии в конце XIX в. связано с появлением *теории электролитической диссоциации* Аррениуса (1887) и с работами *Нернста* по термодинамике электродных процессов.



Вальтер Нернст



Сванте Август Аррениус

2. Классификация ЭМА

Электрохимические методы анализа (ЭМА) — это совокупность методов качественного и количественного анализа, основанных на электрохимических явлениях, происходящих в исследуемой среде или на границе раздела фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации анализируемого вещества.

Аналитическим сигналом в ЭМА служит электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией определяемого компонента раствора и поддающийся правильному измерению.

В зависимости **от измеряемого параметра** электрохимические методы анализа можно классифицировать следующим образом:

Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод
Потенциал, E , В	$I = 0$	Потенциометрия
Ток, I , мкА, мА	$I = f(E \text{ наложенный})$	Вольтамперометрия
Количество электричества, Q , Кл	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Кулонометрия
Удельная электрическая проводимость, χ , Ом·см ⁻¹	$I \sim 1000 \text{ Гц}$	Кондуктометрия
Масса, m , г	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Электрогравиметрия

Классификация ЭМ в зависимости от процессов, происходящих на электродах

- методы, основанные на электродной реакции, в результате которой ток через границу раздела не протекает, и на границе раздела фаз устанавливается равновесный потенциал, величина которого зависит от активности (концентрации) компонентов, участвующих в электродной реакции (*потенциометрия прямая и косвенная*);

Классификация ЭМ в зависимости от процессов, происходящих на электродах

□ методы, основанные на электродной реакции между электродом и приэлектродной частью раствора, в ходе которой электроны или ионы переходят через границу раздела фаз, обуславливая возникновение тока (*вольтамперометрия, амперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия*);

Классификация ЭМ в зависимости от процессов, происходящих на электродах

□ методы, не связанные с электродной реакцией: измеряемый сигнал является откликом на изменения электрохимических свойств в объеме раствора (*кондуктометрия, диэлькометрия*).



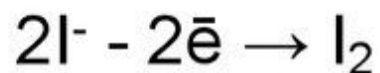
3. Основные понятия электрохимии

Основной узел любого электрохимического прибора –
электрохимическая ячейка.

Виды электрохимических ячеек:

- *Гальванический элемент;*
- *Электролитическая ячейка.*

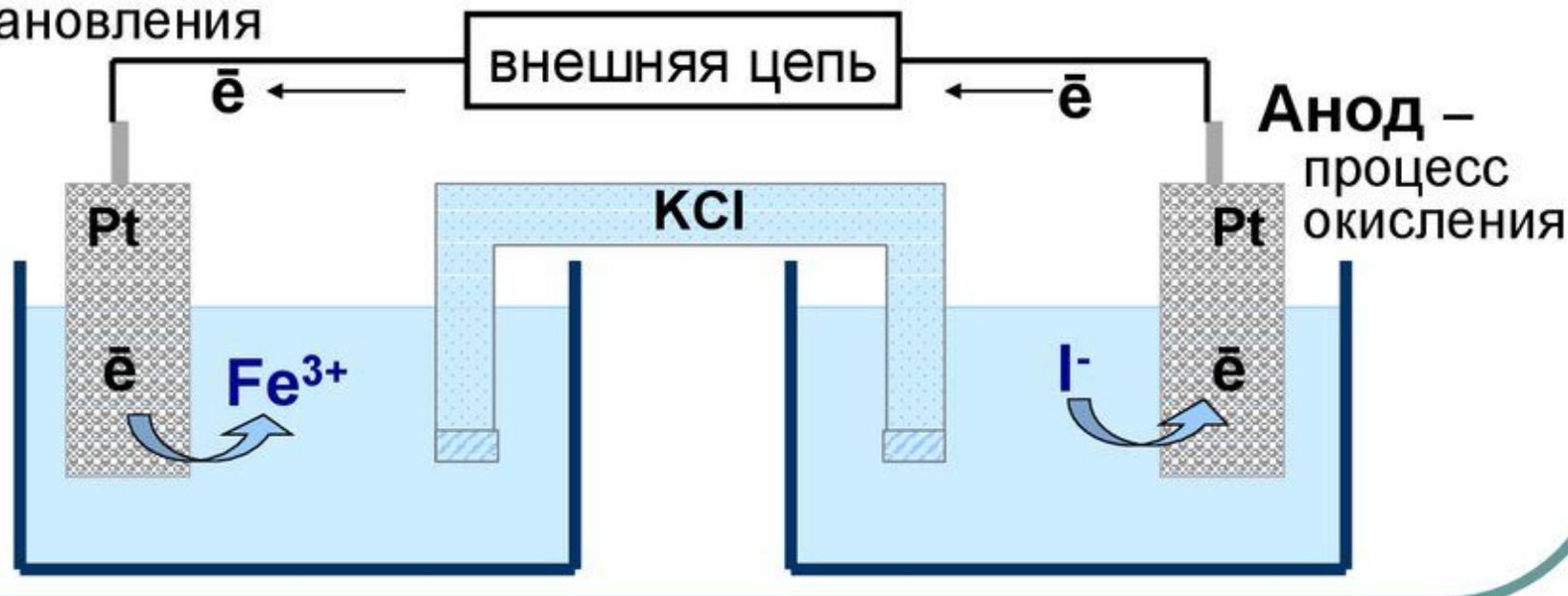
Пример электрохимической ячейки



Окислитель – принимает электроны и восстанавливается

Восстановитель – отдает электроны и окисляется

Катод – процесс восстановления



□ Одним из важнейших (центральных) в электрохимии является понятие *электродного потенциала*, который обусловлен возникновением двойного электрического слоя на границе «металл-раствор».

□ *Электродом* в электрохимии называют такую систему, в которой токопроводящее вещество помещено в раствор или расплав электролита.

□ В качестве токопроводящего материала может быть использован **твердый металл** (в виде кусочка, пластины, проволоки, порошка, монокристалла), **жидкий металл** (ртуть, расплавы металлов, амальгамы сплавы ртути), **неметаллические материалы** (уголь, графит и др.) и различные соединения (оксиды, карбиды и др.).

□ Носителями заряда в электродах являются электроны, а в электролите — ионы.

□ Электроды в электрохимии — это системы из двух токопроводящих тел: **проводников 1 и 2 рода** (металл и электролит соответственно).

Электроды, используемые в электрохимии

1. Электроды первого рода (обратимые относительно катиона, общего с материалом электрода):

- ✓ Металлические электроды;
- ✓ Амальгамные электроды;
- ✓ Газовые электроды (водородный).

2. Электроды второго рода (обратимые относительно аниона, общего с материалом электрода):

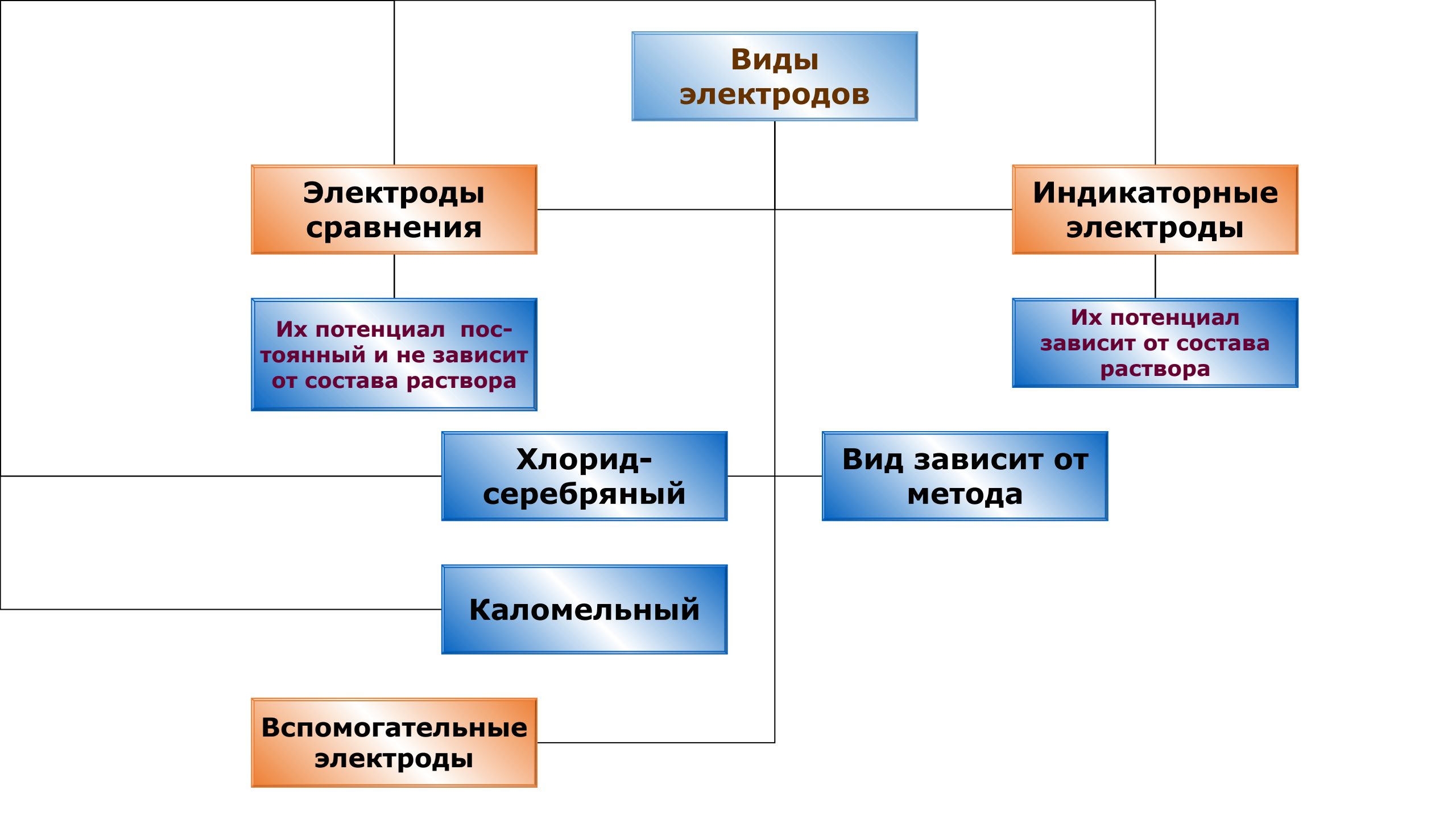
- ✓ Электроды сравнения (хлоридсеребряный, каломельный);
- ✓ Газовые электроды (хлорный).

Электроды, используемые в электрохимии

3. Электроды третьего рода (редокс-электроды):

- ✓ Металлические электроды, погруженные в редокс-систему;
- ✓ Хингидронный электрод.

Виды электродов



```
graph TD; A[Виды электродов] --> B[Электроды сравнения]; A --> C[Индикаторные электроды]; A --> D[Хлорид-серебряный]; A --> E[Каломельный]; A --> F[Вспомогательные электроды]; A --> G[Вид зависит от метода]; B --> H[Их потенциал постоянный и не зависит от состава раствора]; C --> I[Их потенциал зависит от состава раствора]; D --> J[Вид зависит от метода]; E --> J; F --> J;
```

The diagram is a hierarchical flowchart titled "Виды электродов" (Types of electrodes). It branches into five main categories: "Электроды сравнения" (Reference electrodes), "Индикаторные электроды" (Indicator electrodes), "Хлорид-серебряный" (Silver-silver chloride), "Каломельный" (Calomel), and "Вспомогательные электроды" (Auxiliary electrodes). Each category has a corresponding description box. Additionally, a box labeled "Вид зависит от метода" (Type depends on the method) is connected to the three electrode types listed below it: "Хлорид-серебряный", "Каломельный", and "Вспомогательные электроды".

Электроды сравнения

Их потенциал постоянный и не зависит от состава раствора

Индикаторные электроды

Их потенциал зависит от состава раствора

Хлорид-серебряный

Вид зависит от метода

Каломельный

Вспомогательные электроды

Электроды сравнения

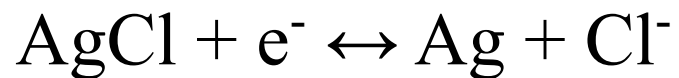
- это электрохимические системы, предназначенные для измерения электродных потенциалов. Необходимость их использования обусловлена невозможностью измерения величины потенциала отдельного электрода.

Для водных электролитов наиболее часто применяют в качестве электродов сравнения *водородный, каломельный, галогеносеребряные и оксидно-ртутный электроды.*

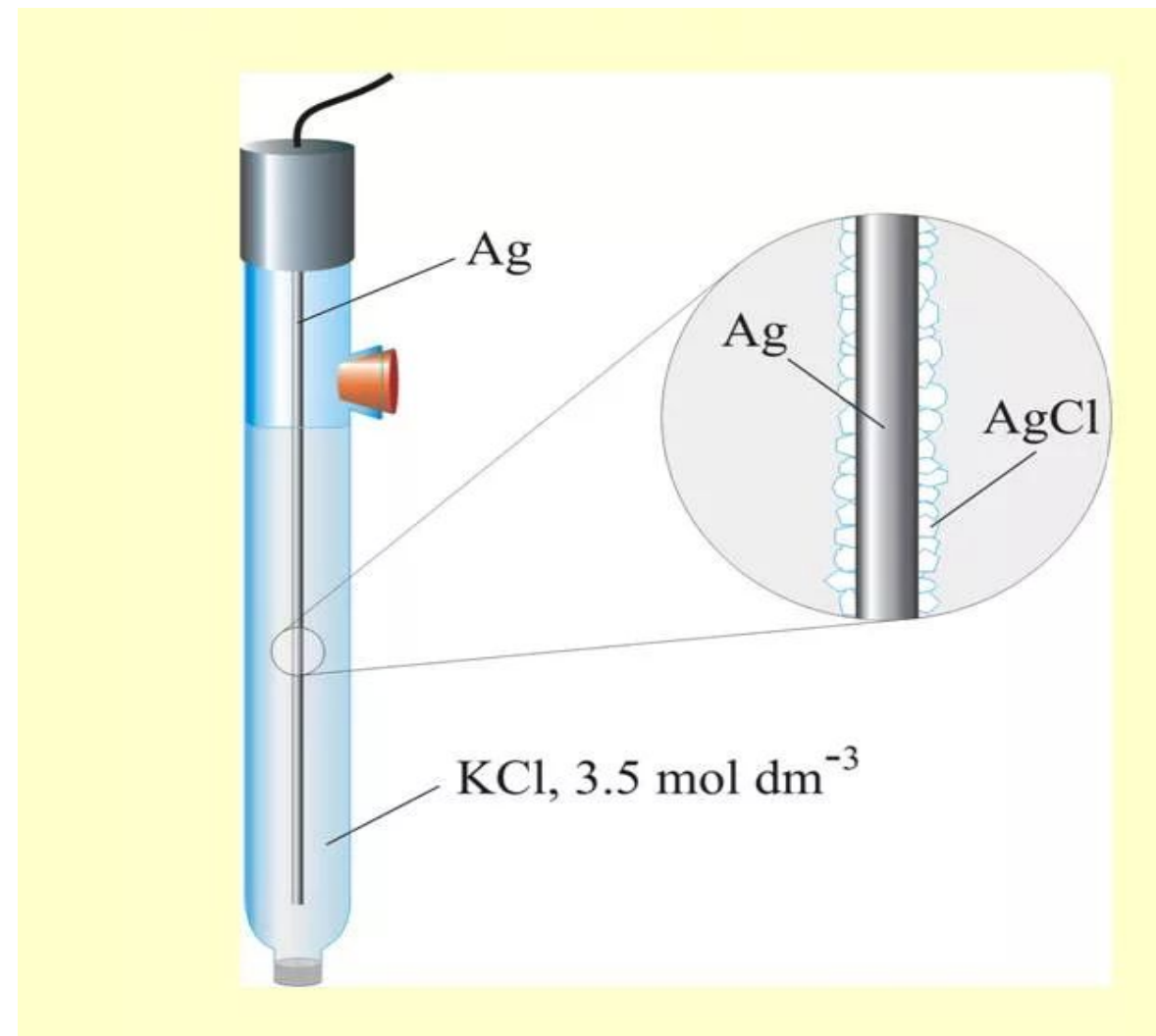
Хлорсеребряный электрод сравнения

Представляет собой серебряную пластинку, покрытую слоем хлорида серебра и погруженную в раствор Cl^- . Сокращенная схема: $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}$.

На границе раздела металл-раствор хлорсеребряного электрода протекает следующая электродная реакция:

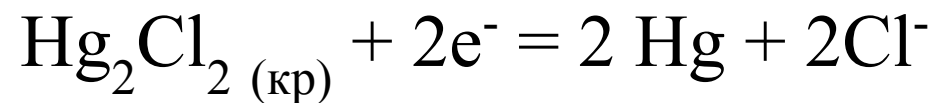


Потенциал хлорсеребряного электрода имеет положительный знак по отношению к водородному электроду и достигает в стандартных условиях значения 0,799 В.

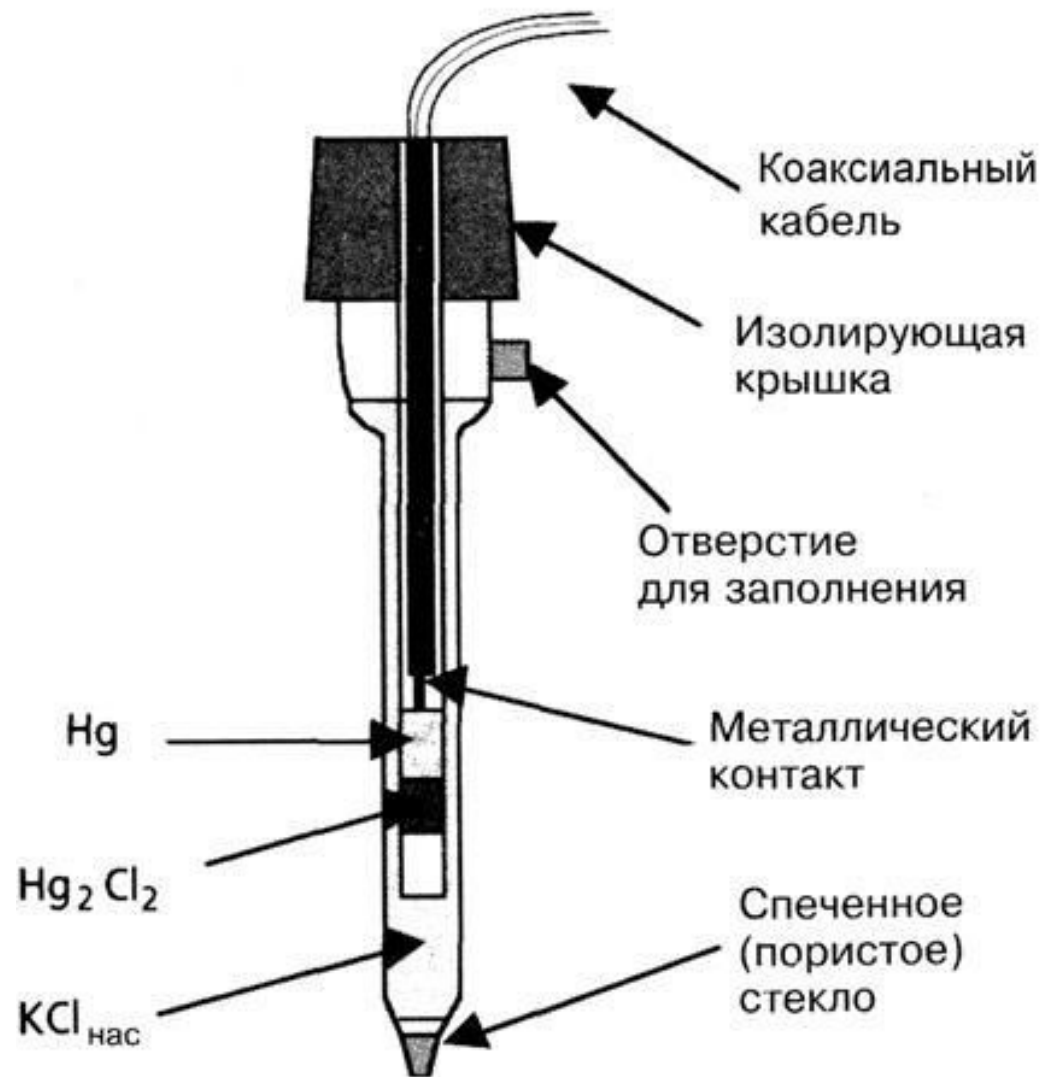


Каломельный электрод

Каломельный электрод (также электрод второго рода) представляет собой ртутный электрод, помещенный в насыщенный раствор Hg_2Cl_2 - каломель и раствор KCl определенной концентрации. В основе работы электрода лежит окислительно-восстановительная реакция:



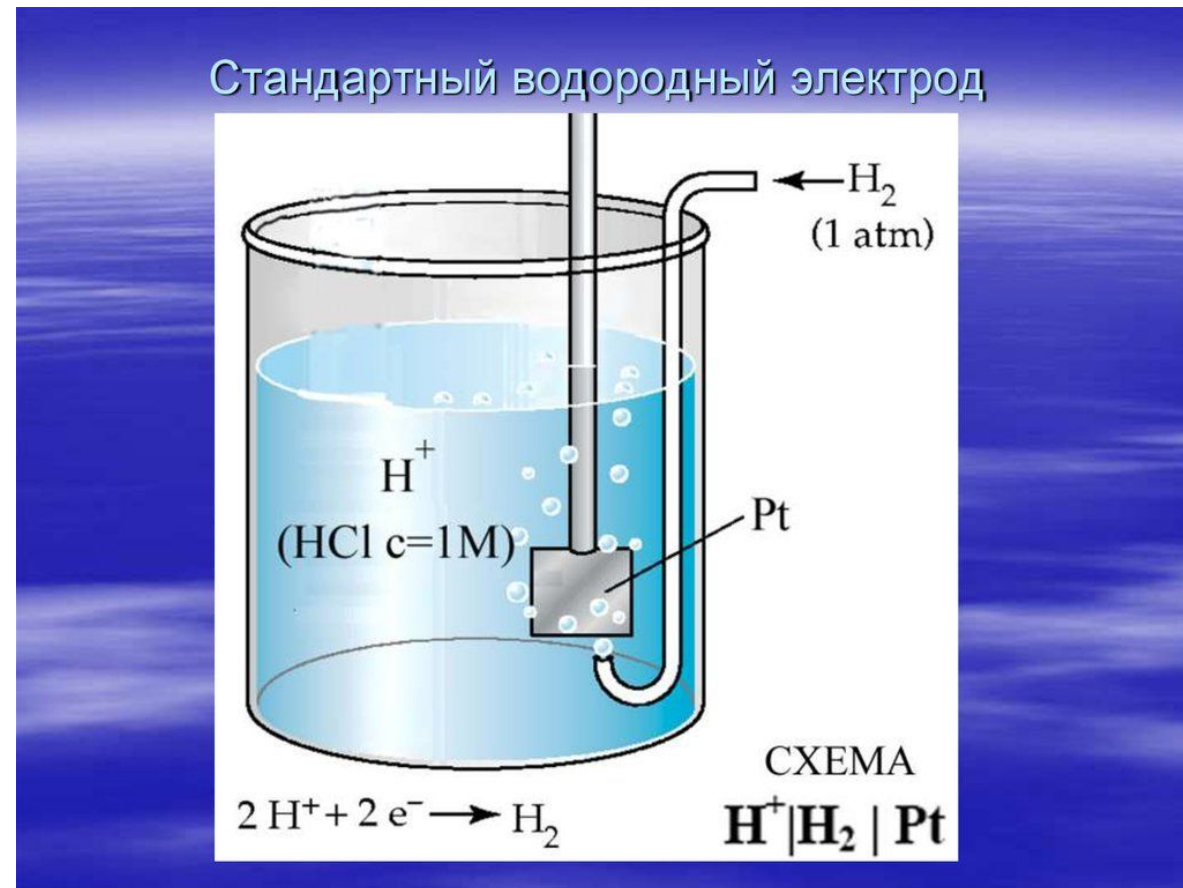
Потенциал каломельного электрода составляет 0,242 В.



Водородный электрод сравнения

- небольшая платиновая пластинка или сетка, электролитически покрытая платиновой чернью и частично погружена в раствор. Для функционирования электрода через раствор пропускают H_2 , который омывает его погруженную часть.

На электроде происходит реакция.



Стеклянный электрод

Стеклянный электрод является первым мембранным электродом, широко используемым для *измерения pH растворов* по настоящее время.

Достоинства:

- независимость показаний от присутствия окислителей в анализируемом растворе,
- отсутствие травления электродами деполяризаторами (как у водородного электрода),
- низкая стоимость,
- простота обслуживания.



Стеклянный электрод

Стеклянные электроды чаще всего используют для измерения pH.

Главной частью электрода является **тонкая стеклянная мембрана** (22% Na_2O , 6% CaO , 72% SiO_2).

Внутренний раствор – 0,1 М раствор HCl , насыщенный раствором AgCl .



Стеклянный электрод

Между внутренним и внешним раствором образуется мембранный потенциал, значение которого является функцией активности ионов водорода во внутреннем и внешнем растворе.

Полагая активность ионов во внутреннем растворе неизменной, потенциал стеклянного электрода можно описать зависимостью:

$$E = \text{const} + 0,059 \cdot \lg a_{\text{H}^+}$$



4. Потенциометрия

Потенциометрический анализ - метод определения концентрации ионов, основанный на измерении электрохимического потенциала индикаторного электрода, погруженного в исследуемый раствор.

Классификация методов потенциометрии

□ *Прямая потенциометрия (ионометрия)*

□ *Потенциометрическое титрование*

р
я
м
е
я
п
о
т
е
н
ц
и
о
м
е
т
р
и
я
(
и
о
н
о
м
е
т
р
и
я
)

4.1. Прямая потенциометрия (ионометрия)

- **Прямая потенциометрия (ионометрия)** – это потенциометрический метод, в котором индикаторным электродом является ионоселективный электрод.
- **Ионометрия** – удобный, простой, экспрессный современный метод анализа.
- Для его реализации достаточно подобрать соответствующий ионоселективный электрод для определяемого иона.



- Особенно широко ионометрия используется при определении точной концентрации ионов H^+ в растворе.
- В качестве индикаторного электрода, как правило, применяют стеклянный электрод, селективный по отношению к ионам H^+ .
- Измерения э.д.с. производят с помощью специальных приборов, называемых *pH-метрами*. Их шкала откалибрована таким образом, что вместо измеряемой э.д.с. показывает значение pH раствора.



• ***В основе метода*** – зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от концентрации иона в анализируемом растворе, выражаемое ***уравнением Нернста***:

$$E = E^0 + \frac{2,3 \bullet RT}{nF} \bullet \lg C$$

где E^0 - стандартный электродный потенциал, В;

R - универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/град • моль; T - абсолютная температура, К;

n - число электронов, участвующих в электрохимической реакции; F - постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль;

C - активная концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

- Если в предыдущее уравнение подставить числовые значения R, F, стандартное значение T (298 K) и перевести натуральный логарифм в десятичный, получим:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a.$$

- При низкой концентрации ионов электролита в растворе вместо активности можно использовать аналитическое значение концентрации ионов:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg[\text{Me}^{n+}].$$

- Зависимость потенциала водородного электрода от концентрации ионов H^+ в растворе описывается уравнением:

$$E = 0,059 \text{ pH}$$

Метод градуировочного графика в ионометрии

- Метод состоит в измерении потенциала ионоселективного электрода относительно вспомогательного электрода в анализируемом растворе с последующим нахождением определенного компонента по графику.
- Процедура включает в себя градуировку ионоселективного электрода и измерение в анализируемой пробе.
- Градуировка состоит в измерении потенциала ионоселективного электрода в стандартных растворах с известным содержанием определяемого иона.

Достоинства ионометрии

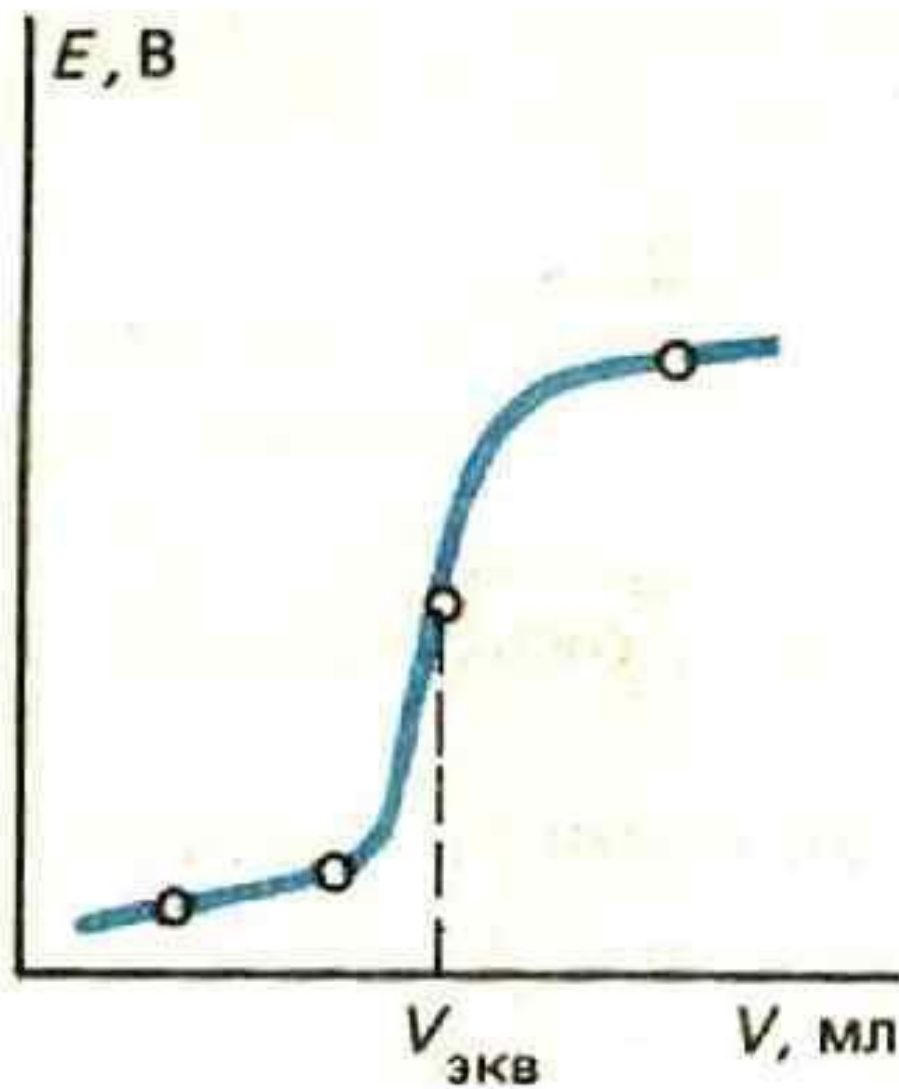
- Метод достаточно прост и экспрессен.
- Наиболее широко применяется для измерения рН. Точность метода зависит, в первую очередь, от типа измерительного электрода.
- Достоинством и недостатком метода одновременно является то, что измеряемый потенциал зависит от активности. Это единственный метод прямого определения активности ионов в растворах.

Недостатки ионометрии

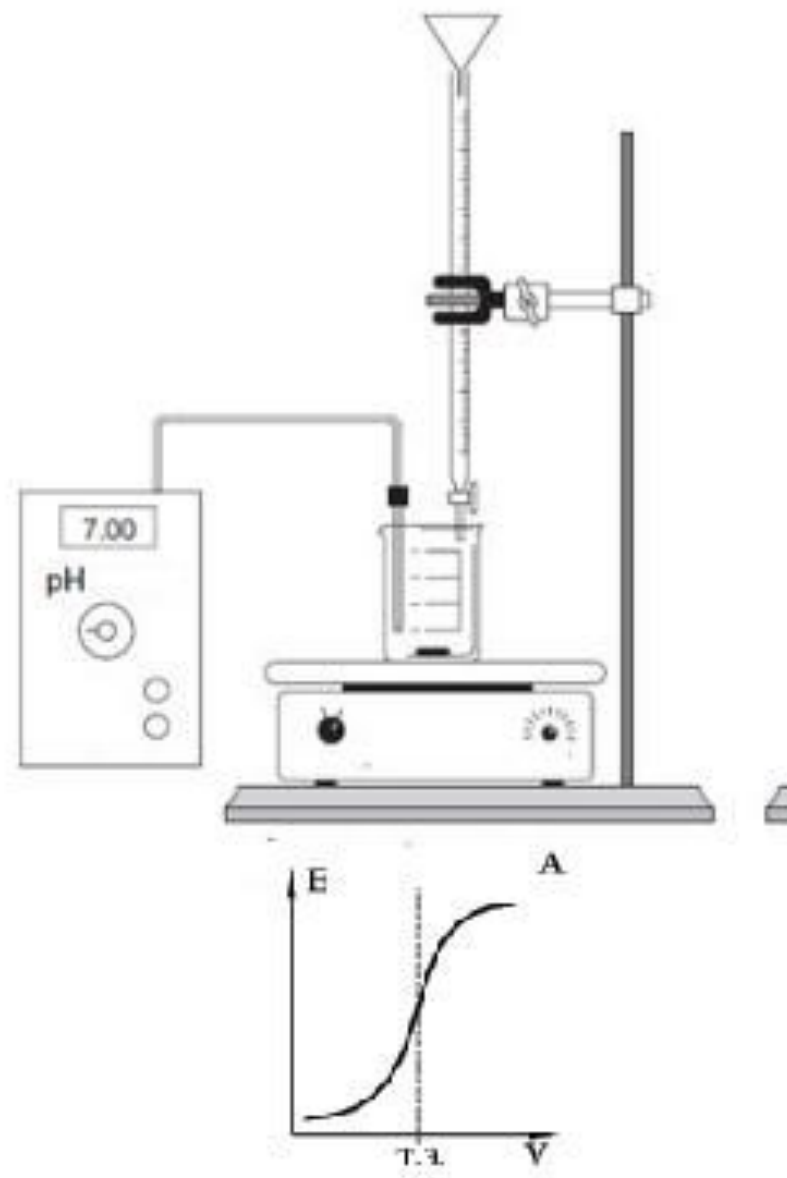
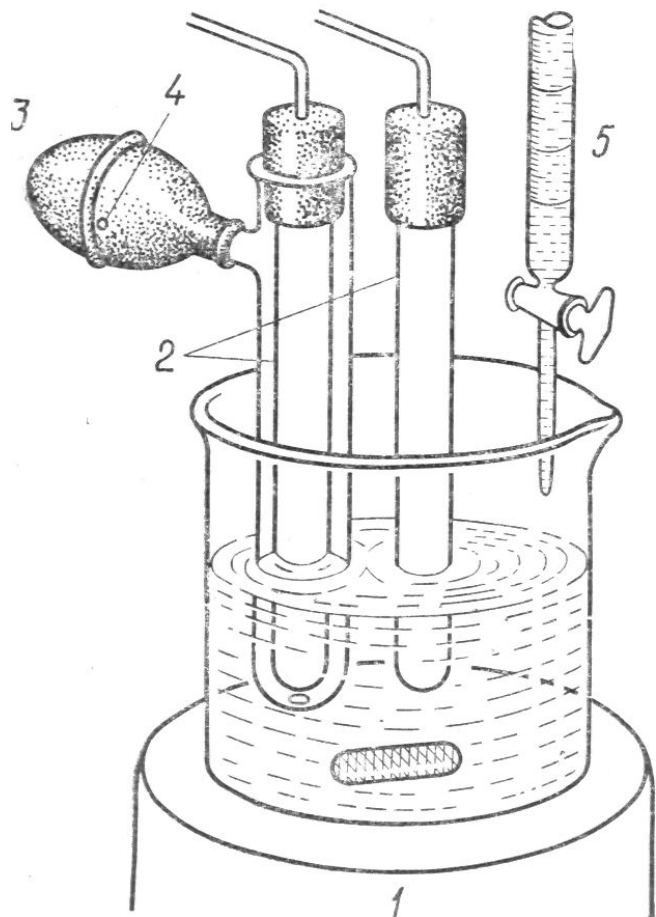
- Ионометрия имеет довольно ограниченную область применения и в основном в лабораторной практике.
- Объясняется это тем, что большинство ионоселективных электродов не обладают высокой избирательностью (селективностью).
- С другой стороны, наиболее привлекательный метод - ***прямая потенциометрия*** - не позволяет проводить анализ с высокой точностью, прочие же потенциометрические методы более сложны и трудоемки, а главное - они не получили широкой известности среди аналитиков.
- Довольно узкий диапазон определения, для большинства ионоселективных электродов составляющий 4-6 порядков концентрации.

4.2. Потенциометрическое титрование

- *Потенциометрическое титрование* является разновидностью титриметрических методов анализа.
- При потенциометрическом титровании анализируемый раствор, находящийся в электрохимической ячейке, титруют подходящим титрантом, фиксируя точку эквивалентности на основании характера изменения э.д.с. измеряемой цепи в зависимости от объема добавляемого раствора.
- По полученным данным строят кривую потенциометрического титрования и на этой кривой определяют точку эквивалентности и объем израсходованного титранта в точке эквивалентности.



Потенциометрическое титрование используют для определения **точки эквивалентности** в титриметрическом анализе. В качестве индикаторного электрода применяют стеклянный, т.к. его ϕ зависит от pH. **Строят кривую титрования: график зависимости ЭДС от объёма (V) прилитого титранта, и находят точку перегиба кривой.**



Достоинства потенциометрического титрования

По сравнению с классическим титрованием можно:

- анализировать разбавленные растворы (до 10^{-6} моль/л);
- анализировать смеси сложного состава;
- титровать мутные и окрашенные растворы;
- автоматизировать процесс.

По сравнению с прямой потенциометрией:

- не требуется высокая точность измерения потенциалов;
- можно использовать упрощенные приборы;
- более высокая точность;
- более высокий круг определяемых веществ.

Недостатки метода потенциометрического титрования

- не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта;
- необходимость во многих случаях делать при титровании большое число отсчетов.

Контрольные вопросы по потенциометрии

1. В чем сущность потенциометрических методов анализа?
2. Как классифицируются электроды, используемые в потенциометрии?
3. Электроды сравнения – хлорсеребряный и каломельный. Их устройства, функции, принципы действия, электродные реакции.
4. Как устроен стеклянный электрод? На чем основана функция ионной селективности группы стеклянных электродов?
5. В чем сущность прямой потенциометрии (ионометрии)? Достоинства и недостатки метода.
6. Привести примеры потенциометрического титрования с использованием следующих реакций: а) нейтрализации; б) окисления–восстановления; в) осаждения; г) комплексообразования.
7. Охарактеризуйте области применения методов прямой потенциометрии и потенциометрического титрования.